



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 628 610 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94108278.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C09D 4/00, C08F 220/38,
C08J 7/04**

(22) Anmeldetag: **30.05.94**

(30) Priorität: **09.06.93 DE 4319198**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.94 Patentblatt 94/50

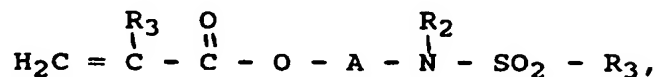
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **RÖHM GMBH
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder: **Brehm, Manfred, Dr.
Am Hollerbach 16
D-63743 Aschaffenburg (DE)
Erfinder: Müller, Michael, Dr.
Pater-Delp-Strasse 32
D-64625 Bensheim (DE)
Erfinder: Neeb, Rolf
An der Römerstrasse 12
D-64319 Pfungstadt (DE)**

(54) **Kratzfestbeschichtungsmittel auf Acrylatbasis.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, ein Verfahren zum Überziehen von Formkörpern mit dem Beschichtungsmittel und die beschichteten Formkörper, insbesondere Formkörper aus thermoplastischen oder thermoelastischen Kunststoffen, mit einer vornehmlich klaren, kratzfesten und witterungsbeständigen Beschichtung in Form einer gehärteten dünnen Schicht, die auf dem Kunststoffmaterial durch Polymerisation einer im wesentlichen aus polyfunktionellen Acryl- und/oder Methacrylverbindungen bestehenden monomeren Lack-schicht des Beschichtungsmittels entsteht, und die sich durch antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften auszeichnet. Diese Eigenschaften werden durch Mitverwendung von polymerisierbaren Acryl- und Methacrylverbindungen, die fluorhaltige Alkylgruppen enthalten, und der Formel



mit R = H, CH₃; A = C₂- bis C₆-Alkylen; R₂ = H, C₁- bis C₄-Alkyl; R₃ einem fluorhaltigen C₂- bis C₂₀-Alkylrest entsprechen, erreicht.

EP 0 628 610 A1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Kratzfestlacke auf Basis multifunktionaler Acrylate und Methacrylate und ein Verfahren zum Überziehen von Formkörpern, insbesondere von Kunststoffen, wie organischen Gläsern, mit einer vornehmlich klaren Beschichtung in Form einer gehärteten dünnen Schicht, die durch Polymerisation von im wesentlichen polyfunktionellen Acryl- und/oder Methacrylverbindungen entsteht, die sich durch hohe Kratzfestigkeit, auch unter Bedingungen der Freibewitterung, mit öl- und wasserabweisender Wirkung auszeichnet.

Stand der Technik

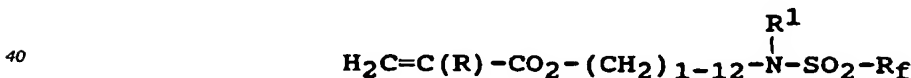
Nach der DE-A 21 64 716 und der DE-A 24 55 715 kann die Polymerisation multifunktionaler Acrylat-Systeme mit thermisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren, den üblichen öllöslichen Peroxiden und Azoverbindungen, oder durch Bestrahlung, z.B. durch Einwirkung von UV-Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren, durchgeführt werden.

Bevorzugt wendet man die UV-Initiierung an, da diese auch in Anwesenheit von Luftsauerstoff durchführbar ist. Nach der DE-A 29 28 512 ergibt die Durchführung einer solchen UV-Polymerisation bei Temperaturen zwischen 70 Grad C und der Glasatemperatur des zu beschichteten Kunststoffes kratzfeste Überzüge mit verbesserter Haftung.

Auch die peroxidische Initiierung zur Herstellung von beschichteten, kratzfesten Platten mit guter Witterungsbeständigkeit ist bekannt. Nach der EP-B 0 245 728 wird die Beschichtung mit aliphatischen Peroxydicarbonaten als peroxidischen Initiatoren durchgeführt.

UV-härtbare, kratzfeste Beschichtungen bildende Acrylharze mit Zusätzen von Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylat-Comonomeren sind bekannt aus JP 63,196 667 (Ref.: CA 110,97285), enthaltend neben polyfunktionellen Acrylaten 10 bis 60 % (Meth)acrylsäureester der Formel $H_2C = C(R)CO_2CH_2R_1$ mit $R = H, Me$ und $R_1 = C_{1-20}$ -Fluoralkyl, zur PC-Beschichtung, aus JP 60,151 601 (Ref.: C.A. 104,69 939), beschreibend eine BuCOMe-Lösung mit polyfunktionellen Acrylaten und Dihydroperfluorhexylacrylat im Gew.-Verhältnis 55 : 45, für die Beschichtung von Plastik-Linsen aus Polydiallylverbindungen, und aus JP 77,105 936 (Ref.: C.A. 88,52 095) beschreibend ein Lackharz aus polyfunktionellen Acrylethern, Methylmethacrylat und, bezogen auf die Monomeren, 1 Gew.-% Hexafluorpropylmethacrylat, zur Beschichtung von Polymethacrylat-Linsen. Durch das Fluorcomonomere erhält die harte Beschichtung der Polymethacrylat-Linse bessere optische Eigenschaften und eine bessere Oberflächenglätte.

Aus der EP-A 40 923 sind strahlungshärtbare, dabei klebrige Schichten bildende Stoffgemische aus polyethylenisch ungesättigten und vernetzenden Substanzen, einem filmbildenden Polymeren und einem polyfluorierten Acrylat, wobei die Fluorverbindung insbesondere eine solche der Formel $H_2C = C(R)CO_2(CH_2)_{1-12}R_1$ (A) oder der Formel



(B) mit $R = H, Me$; $R^1 = H, C_1-C_4$ -Alkyl; $R_f =$ polyfluoriertes C_6-20 -Alkyl, wie z.B. N-Ethylheptadecafluoroctansulfonamidoethylacrylat ist, zur Beschichtung von Polymeren bekannt.

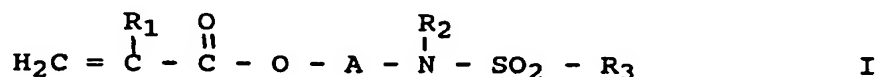
Beschichtungsmassen für PMMA-Platten aus Diacrylat, Epoxyacrylat und Fluoralkylgruppen-haltigen Methacrylaten, wie sie in dem vorstehenden, die EP-A 40 923 referierenden Abschnitt mit den Formeln A und B wiedergegeben sind, werden in JP 61,258 870 (Ref.: C.A. 107,135 968) angegeben. Mit diesen Kompositionen lassen sich keine harten und kratzfesten Beschichtungen erzeugen.

Kunststoff-Formkörper, auch kratzfestbeschichtete, werden vor allem in Form von Platten im Bau-Außenbereich, wie z.B. bei Lärmschutzwänden oder als Verglasungen von Fassaden, von Bushaltestellen, von Werbeflächen, Litfaßsäulen, sogenannten "mobiliär urbain" eingesetzt, wo sie sowohl natürlicher Verschmutzung als auch einer Verschmutzung man-made durch Vandalismus, wie z.B. der Graffiti-Beschmierungen, ausgesetzt sind. Die Reinigung solcher Flächen ist sehr aufwendig, oft ohne zerstörenden Eingriff, zumindest in der Oberfläche, kaum zu bewerkstelligen.

Aufgabe und Lösung

Es bestand die Aufgabe, Lacke für eine chemikalien- und lösemittelresistente Beschichtung von Formkörpern zu entwickeln, an deren Oberfläche die Haftung von nachträglich aufgetragenen Partikeln wie Schmutz oder von Lacken mit Farbpartikeln, z.B. aus Sprühdosen deutlich reduziert ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß aus multifunktionalen Acrylat- bzw. Methacrylat-Monomeren bzw. Monomermischungen, denen oberflächenaktive Comonomere zugesetzt sind, durch Polymerisation in Gegenwart von Azoverbindungen oder Peroxiden als Initiatoren oder vor allem durch UV-Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren angeregt, hochkratzfeste und sehr witterungsbeständige Beschichtungen mit wesentlich verbesserten Reinigungsmöglichkeiten auf Kunststoffformkörpern erhalten werden. Die polymerisierbare multifunktionelle Monomerenmischung enthält als oberflächenaktive Comonomere erfindungsgemäß 0,1 bis 20 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% an Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylmonomeren der Formel



mit $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{A} = \text{C}_2$ - bis C_6 -Alkyl; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1$ - bis C_4 -Alkyl; $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{F}_c$

mit $a = 2$ bis 30, $b = 0$ bis 4, $c = 2a + 1 - b$;

durch welche die damit erhaltene Formkörperbeschichtung eine niedrige Oberflächenenergie aufweist, was die Haftung von Lacken, Schmutz etc. erheblich vermindert.

Weiter wurde gefunden, daß im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthaltene Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere der Formel



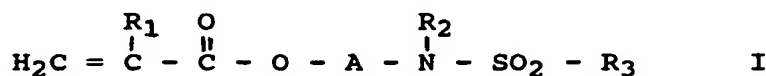
mit $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ und $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{F}_c$

mit $a = 2$ bis 20, $b = 0$ bis 4, $c = 2a + 1 - b$;

in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der im Beschichtungsmittel enthaltenen polymerisierbaren Komponenten, in diesem bei der Auftragung des Beschichtungslacks als hervorragende Verlaufsmittel fungieren. Nach der Härtung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels durch Polymerisation sind die als Verlaufsmittel wirkenden Substanzen, im Gegensatz zu üblich verwendeten nicht polymerisierbaren Verlaufsmitteln, fest eingebunden und nicht migrationsfähig.

Die Erfindung betrifft

Beschichtungsmittel zur Herstellung einer kratzfesten und witterungsbeständigen Beschichtung auf einem Formkörper durch Aufbringen eines Lacküberzugs mit radikalisch polymerisierbaren, vernetzenden Monomeren und/oder reaktiven Oligomeren mit wenigstens zwei polymerisierbaren Kohlenstoff-Doppelbindungen im Gemisch mit weiteren, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Monomeren und üblichen Additiven und Härten des Überzugs durch Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere mit niedriger Oberflächenenergie der Formel

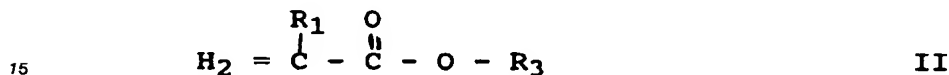
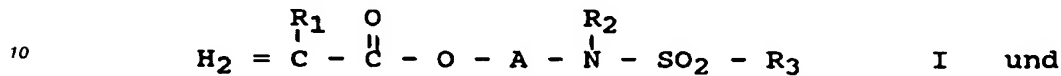


mit $R_1 = H, CH_3$; $A = C_2$ - bis C_6 -Alkylen; $R_2 = H, C_1$ - bis C_4 -Alkyl; $R_3 = C_6H_5F_c$

mit $a = 2$ bis 20 , $b = 0$ bis 4 , $c = 2a + 1 - b$;

in Mengen von $0,1$ bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der im Beschichtungsmittel vorhandenen polymerisierbaren Komponenten enthält.

- 5 Erfindungsgemäß vorteilhaft sind Beschichtungsmittel, die Kombinationen von Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylmonomeren der Formeln



mit $R_1 = H, CH_3$; $A = C_2$ - bis C_6 -Alkylen; $R_2 = H, C_1$ - bis C_4 -Alkyl; $R_3 = C_6H_5F_c$

mit $a = 2$ bis 20 , $b = 0$ bis 4 , $c = 2a + 1 - b$;

20 enthalten.

Die neuen Beschichtungen haben neben ihren bekannten Kratzfestigkeiten und Witterungsbeständigkeiten zusätzliche weitere Eigenschaften, nämlich antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften, die einmal die Selbstreinigungseigenschaften von Formkörpern erhöhen und die bessere Entfernung von Sprühlacken an solchen Teilen ermöglichen. Diese Eigenschaften sind beispielsweise für das Sauberhalten von Lärm-

25 schutzwänden, von Werbeflächenverglasungen, Litfaßsäulen etc. vorteilhaft.

Bewitterungsversuche im Xenotest zeigen, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungen auf z.B. extrudiertem Acrylglas, gute Bewitterungsergebnisse erbringen.

Weiter wurde gefunden, daß die Witterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen, mit polyfunktionellen (Meth)acrylaten hergestellten, antisoiling- bzw. antigraffiti-Beschichtung aufweisenden Kunststoff-Formkörper durch Mitverwendung von UV-Schutzmitteln und Alterungsschutzmitteln, insbesondere von einpolymerisierten UV-Schutzmitteln, noch wesentlich verbessert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und die daraus hergestellten Beschichtungen bzw. Überzüge sind wesentlich aus wenigstens 30 Gew.-% einer polyfunktionellen (Meth)acrylverbindung, aus weniger als 30 Gew.-% einer weiteren einpolymerisierbaren Verbindung und $0,1$ bis 20 Gew.-% eines Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylmonomeren der Formel I aufgebaut.

Vorteile der Erfindung

Vergleiche der Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen, bessere Eigenschaften zur Reinhaltung aufweisenden Überzüge mit bekannten kratzfesten Überzügen auf Polyacrylat- oder Polysiloxanbasis auf Kunststoff-Flächen zeigen, daß die neuen Überzüge gute Kratzfestigkeiten aufweisen. Die Herstellung der Polyacrylat-Beschichtung ist wesentlich rationeller, da diese innerhalb von Sekunden bis Minuten durchhärtet, während die Polysiloxan-Beschichtung bei vergleichbaren Härtungstemperaturen mehrere Stunden Härtungszeit beansprucht.

45 Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Beschichtung besteht darin, daß die neue Kratzfest-schicht mit antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften auf nahezu jedem Untergrund haftet. So können mit dieser Beschichtung sogar die sonst so trägen Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen nach aktivierender Vorbehandlung beschichtet werden.

50 Durchführung der Erfindung

Eine kratz feste Beschichtung ist auf Formkörpern allgemein, insbesondere aber auf solchen Kunststoff-Formkörpern zweckmäßig, die eine harte, glänzende Oberfläche haben, aber kratzempfindlich sind. Zu den Kunststoffen, die eine geringe Oberflächenhärte aufweisen, gehören solche, die wenig oder schwach vernetzt sind und sich im thermoplastischen oder thermoelastischen Zustand zur Formkörpern verarbeiten lassen. Hierzu gehören beispielsweise Polymethylmethacrylat, Mischpolymerisate aus Methylmethacrylat mit weiteren Methacryl- und/oder Acrylverbindungen, wie z.B. Acrylnitril, beispielsweise mit 60 Gew.-% Methylmethacrylat, Polystyrol, schlagzähe Styrol-Mischpolymerisate, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinyl-

chlorid, Cellulose oder Polycarbonat auf Bisphenol-A-Basis.

Zur Verringerung der natürlichen und künstlichen Verschmutzung werden die Formkörper mit Beschichtungen überzogen, die neben den bekannten Kratzfesteigenschaften reduzierte Haftung für Schmutz und Lacke zeigen.

- 5 Die erfindungsgemäße Beschichtung der Kunststoffe wird an dem Formkörper in seiner endgültigen Gestalt, beispielsweise an einem fertigen Spritzgußteil, vorgenommen, da die hochvernetzte kratzfeste Schicht nicht thermoplastisch oder thermoelastisch verformbar ist. In begrenztem Umfang läßt die Beschichtung eine elastische Biegung des Kunststoff-Formkörpers zu. Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist die Beschichtung von ebenen Platten oder kontinuierlich erzeugten ebenen Bändern, Hohlprofilplatten oder Folien, wobei die Beschichtung direkt an den Extrusionsvorgang, bevorzugt in kontinuierlicher Vorgehensweise, angeschlossen werden kann.

10 Aber auch die Beschichtung von in großen Serien hergestellten Spritzgußteilen ist bevorzugt.

- Beschichtungsmittel, die erfindungsgemäß zu hochvernetzten, kratzfesten und witterungsbeständigen Beschichtungen aushärten, enthalten als wesentliche Bestandteile bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer 15 Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylmonomeren der Formel I oder der Formeln I und II und ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Acryl- und/oder Methacrylverbindungen mit wenigstens zwei, vorzugsweise drei oder mehr polymerisierbaren Kohlenstoffdoppelbindungen. Die bevorzugten drei- oder höherfunktionellen Monomeren sind Acrylester von drei- oder höherwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Diglycerin oder Dipentaerythrit. Bevorzugte polyfunktionelle Monomere sind Trimethylolpropantriacylat bzw. Pentaerythrit-triacrylat und/oder -tetraacrylat, 20 1,2,6-Hexantrioltriacylat. Der Anteil der Methacrylgruppen am Acryl- plus Methacrylmonomeren-Anteil soll möglichst niedrig gehalten werden. Bevorzugt ist ein Anteil von höchstens 30 Gew.-% Methacrylmonomere. Als polymerisierbare (Meth)acrylverbindungen können im Beschichtungsmittel auch reaktive, vorteilhaft polyfunktionelle Oligomere, wie beispielsweise Urethandi- bzw. -triacrylate oder entsprechende Esteracrylate mitverwendet werden.

- Neben den als wesentlich angegebenen Monomeren, bringt die Mitverwendung von Monomeren, die eine oder zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, Vorteile bei der Handhabung der im allgemeinen hochviskosen drei- und multifunktionellen Monomeren bzw. Oligomeren und in den Eigenschaften der Beschichtung, z.B. einer verbesserten Flexibilität. Beispiele für brauchbare Monomere 30 mit einer polymerisierbaren Doppelbindung sind Styrol, Acrylnitril, Acrylate bzw. Methacrylate mit 1 bis 10 C-Atomen im Esterrest und die im Esterrest noch, z.B. mit OH-Gruppen, substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind jedoch Monomere mit einem Siedepunkt > 140 Grad C und einer Acrylgruppe als polymerisierbare Einheit.

- Beispiele für geeignete difunktionelle Comonomere sind 1,4-Divinylbenzol oder die Diacrylate und 35 Dimethacrylate von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol-1,2 Butandiol-1,4 oder -1,3, Dimethylpropanediol, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethyl-hexandiol-2,3, wobei wiederum der Anteil an Methacrylaten niedrig zu halten ist.

- Die wesentlich die neuen Antiverschmutzungseigenschaften in die Poly-(Meth)acrylat-Kratzfestbeschichtung einbringenden Monomeren sind Acryl- und Methacrylmonomere, insbesondere Acryl- und Methacrylester, die fluorhaltige Alkylgruppen, insbesondere als Esterrest, am Acryl- und/oder Methacrylrest enthalten. Sie werden durch die Formel I beschrieben. Beispielhaft seien dazu insbesondere genannt:

2-N-Ethyl-nonafluorbutansulfonamidoethylacrylat:

$C_{11}H_{12}F_9NO_4S$

4-N-Methyl-nonafluorbutansulfonamidobutylacrylat:

45 $C_{12}H_{14}F_9NO_4S$

2-N-Ethyl-tridecafluorhexansulfonamidoethylacrylat:

$C_{13}H_{12}F_{13}NO_4S$

2-N-Ethyl-pentadecafluorheptansulfonamidoethylacrylat:

$C_{14}H_{12}F_{15}NO_4S$

50 2-N-Methyl-heptadecafluoroctansulfonamidoethylacrylat:

$C_{14}H_{10}F_{17}NO_4S$

2-N-Methyl-heptadecafluoroctansulfonamidoethylmethacrylat:

$C_{15}H_{12}F_{17}NO_4S$

2-N-Methyl-tridecafluoroctansulfonamidoethylacrylat:

55 $C_{14}H_{14}F_{13}NO_4S$

2-N-Ethyl-heptadecafluoroctansulfonamidoethylacrylat:

$C_{15}H_{12}F_{17}NO_4S$

2-N-Ethyl-heptadecafluoroctansulfonamidoethylmethacrylat:

$C_{16}H_{14}F_{17}NO_4S$

2-N-Propyl-heptadecafluorooctansulfonamidoethylmethacrylat:

$C_{17}H_{16}F_{17}NO_4S$

2-N-Butyl-heptadecafluorooctansulfonamidoethylacrylat:

5 $C_{17}H_{16}F_{17}NO_4S$

4-N-Methyl-heptadecafluorooctansulfonamidobutylacrylat:

$C_{16}H_{14}F_{17}NO_4S$

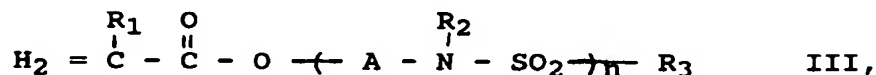
2-N-Methyl-pentacosafuorotridecylsulfonamidoethylacrylat:

$C_{19}H_{12}F_{25}NO_4S$

10 Beispiele für weitere erfindungsgemäß zu verwendende Fluoralkylgruppen-haltige Acryl- und Methacrylmonomere sind Verbindungen der Formel II, die insbesondere zum guten Verlauf des Beschichtungsmittels beim Auftragen beitragen, und die vorteilhaft in Kombination mit den oben genannten Fluor-haltigen Monomeren I verwendet werden: 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylacrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat, Nonadecafluorisodecylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutylacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Tridecafluorheptylacrylat.

Die beschriebenen Fluoralkylgruppen-haltigen Monomere sind bekannte Verbindungen. Sie lassen sich verallgemeinernd durch die chemische Formel

20



25

worin

$R_1 = H, CH_3$

$A = C_2\text{- bis } C_6\text{-Alkyl}$

$R_2 = C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkylrest}$

30 $R_3 = C_aH_bF_c$

mit

$a = 2 \text{ bis } 20$

$b = 0 \text{ bis } 4$

$c = 2a + 1 - b \text{ und}$

35 $n = 0 \text{ oder } 1$

bedeuten,

wiedergeben.

Beispiele für Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere, die in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, vor allem in Kombination mit Fluorverbindungen der Formel I, gegebenenfalls mitverwendet werden können, sind 2,3,5,6-Tetrafluorphenylacrylat und 2,3,5,6-Tetrafluorphenylmethacrylat.

Die fluorhaltigen Acryl- und/oder Methacrylmonomere, die den Beschichtungsmitteln mit multifunktionellen (Meth)acrylaten erfindungsgemäß gute Verlaufeigenschaften und den daraus hergestellten kratzfesten Beschichtungen auf Poly(meth)acrylat-Basis erfindungsgemäß antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften geben, sind in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorteilhaft in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vor allem in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf alle polymerisierbaren Verbindungen, im Beschichtungsmittel enthalten.

Eine verbesserte Witterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung wird durch eingearbeitete UV-Schutzmittel, wie sie als Zusätze zu Kunststoffen bekannt sind und in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, Seiten 253 bis 260, aufgeführt sind und/oder vorteilhafterweise durch polymerisierbare UV-Stabilisatoren erreicht. Als Beispiel für polymerisierbare UV-Stabilisatoren sei 3-(2-Benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octylbenzylmethacrylamid genannt.

Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Monomerarten beeinflusst einerseits die Viskosität der Beschichtungsmischung, andererseits die Eigenschaften der ausgehärteten Schicht. Die drei- und multifunktionellen Monomeren bringen die höchste Kratzfestigkeit, aber auch eine starke Sprödigkeit hervor. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil 30 Gew.-% oder mehr. Der Anteil bifunktioneller Monomere, die ebenfalls zur Verbesserung der Kratzfestigkeit der damit beschichteten Kunststoffe beitragen mit dem Anteil der monofunktionellen, auch der fluorhaltigen Comonomeren, wird zusammen im allgemeinen nicht über 70 Gew.-% liegen. UV-Schutzmittel werden in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mengen der die

Beschichtung bildenden Monomeren eingesetzt.

Die Härtung des Beschichtungsmittels kann mit thermisch zerfallenden Initiatoren wie Peroxiden oder Azoverbindungen durchgeführt werden. Vorteilhaft wird sie jedoch mit UV-Licht in Gegenwart bekannter Photoinitiatoren ausgeführt. Die Härtungstemperaturen liegen etwa im Temperaturbereich von 0 bis 50 Grad C, insbesondere um 20 Grad C (Raumtemperaturhärtung). Zur besseren Anlösung des Haftuntergrundes können dem Beschichtungsmittel auch organische Lösungsmittel, z.B. Methylethylketon, zugesetzt sein. Weitere Zusätze können Antioxidantien, sonstige übliche Additive oder Polymere, wie z.B. Polyesterharze, sein.

Das Beschichtungsmittel kann mittels verschiedener Techniken, wie Tauchen, Gießen, Sprühen oder Walzenauftrag, diskontinuierlich oder kontinuierlich auf die Kunststoffformkörper, in Schichtdicken von 1 bis 100, vorzugsweise von 2 bis 50 µm, aufgebracht werden. Beispielsweise bietet sich nach der kontinuierlichen Herstellung von Kunststoffplatten durch Extrusion die Durchführung einer kontinuierlichen Beschichtung dieser, sich gegebenenfalls noch auf höheren Temperaturen befindlichen Platten, wobei diese Temperaturen aber unterhalb der Glasstemperatur der Kunststoffplatten liegen, an. Die Aushärtung der Beschichtungsmittel wird normalerweise bei Temperaturen, die unterhalb der Glasstemperatur des zu beschichtenden Kunststoffes liegt, durchgeführt. Zum Ausschluß des polymerisationsinhibierenden Sauerstoffs kann die Polymerisation unter Inertgas, z.B. Stickstoff, durchgeführt werden. Die Aushärtungszeit liegt im Sekunden- bis Minutenbereich, z.B. bei 5 bis 1 000 Sekunden, und hängt wesentlich von der Temperatur im Beschichtungsmittel, die u.a. von der Temperatur des zu beschichtenden Substrates mitbestimmt wird, ab.

BEISPIELE

Beispiel 1

Eine Basismischung, bestehend aus 39 Gew.-Einheiten Pentaerythrit-tetraacrylat, 59 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat und 2 Gew.-Teilen Darocur® 1116 wird mit den in Tabelle 1 genannten Anteilen an 2-(N-ethylperfluorooctansulfamido)-ethylacrylat (A) bzw. 2-(N-Ethylperfluorooctansulfamido)-methacrylat (B) versetzt und mit einem Sprialraker (12 µm Naßfilmdicke) auf Platten aus Makrolon® 281 aufgetragen. Nach jeweils 1 Minute Verlaufszeit wird mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler F450 der Fa. Fusion Systems bei 1m/min Vorschubgeschwindigkeit unter Stickstoffatmosphäre ausgehärtet. Die Beurteilung der Antigraffiti-Wirkung erfolgt durch Besprühen mit handelsüblichen Acryl-Autolacken und wird wie folgt beurteilt:

Schlechte Antigraffiti-Wirkung:

Lack benetzt Oberfläche vollständig, gute Lackhaftung, nur mit Lösemittel entfernbar.

Sehr gute Antigraffiti-Wirkung:

Lack zieht sich sofort zu einzelnen Tropfen zusammen, keine Filmbildung, getrockneter Lack ist trotzdem abwischbar.

Tabelle 1

Basislack	Monomer	Randwinkel (°) ¹⁾	Antigraffiti- Wirkung	Taber-Test ²⁾ (% haze)	
(Gew.-%)					
100	--	70,4	<10	schlecht	1,6
99,8	0,2 A	71,0	14,3	gering	1,2
99,6	0,4 A	74,5	37,5	mäßig	1,1
99,2	0,8 A	86,5	45,0	gut	2,0
98,4	1,6 A	92,0	52,0	sehr gut	2,2
93,3	3,2 A	100,0	59,0	sehr gut	2,6
99,8	0,2 B	73,6	34,6	gering	1,6
98,4	1,6 B	95,5	43,5	sehr gut	1,9

1) statischer Randwinkel, G 40, Fa. Krüss

2) DIN 52347, 100 Umdrehungen CS10F, 5,4 N/Rad

Beispiel 2

Eine weitere Basismischung aus 38 Teilen Pentaerythritetraacrylat, 58 Teilen Hexandioldiacrylat, 2 Teilen 2-(N-Ethylperfluorooctansulfamido)-ethylacrylat und 2 Teilen Darocur® 1116 wird ohne bzw. mit den in Tab. 2 angegebenen Comonomeren wie in Beispiel 1 beschrieben beschichtet und jeweils nach exakt 1 min Verlaufszeit ausgehärtet. Anschließend wird das Verlaufen der beschichtungsbedingten Oberflächenstörungen visuell begutachtet:

Basis-Lack	Monomer	(Gew.-%)	Optik	Taber-Test ¹⁾ (% haze)
100	--	--	rillig	1,6
90	A	10	gut	1,8
80	A	20	sehr gut	1,6
90	B	10	gut	2,0
80	B	20	sehr gut	2,2
Monomer A: 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat B: 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat				

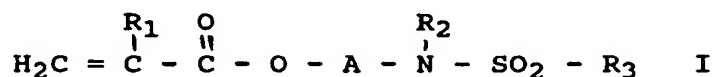
1) DIN 52347, 100 Umdrehungen CS10F, 5,4 N/Rad

Beispiel 3

Basislack aus Beispiel 1 mit 2 Gew.-% 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)-acrylat wird im Revers-Walzenauftragsverfahren auf Makrolon® 281 aufgetragen und mit einem Hg-Hochdruckstrahler der Fa. Meyer-Miseré (100 W/cm) unter N₂ gehärtet. Die optisch fehlerfreie Beschichtung besitzt gute Kratzfestigkeit im Stahlwolletest und zeigt auch nach mehreren Monaten Freibewitterung noch sehr gute Antigraffiti-Wirkung (vgl. Beispiel 1).

Patentansprüche

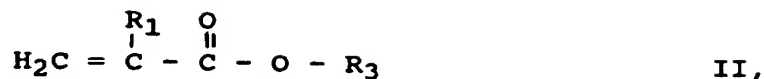
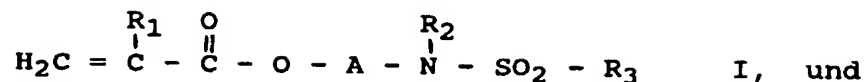
1. Beschichtungsmittel zur Herstellung einer kratzfesten und witterungsbeständigen und schmutzabweisenden Beschichtung auf einem Formkörper durch Aufbringen eines Lacküberzugs mit radikalisch polymerisierbaren vernetzenden Monomeren und/oder Oligomeren mit wenigstens zwei polymerisierbaren Kohlenstoff-Doppelbindungen im Gemisch mit weiteren eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Monomeren und üblichen Additiven und Härten des Überzugs durch Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel oberflächenaktive Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere der Formel



mit R₁ = H, CH₃; A = C₂- bis C₆-Alkylen; R₂ = H, C₁- bis C₄-Alkyl; R₃ = C_aH_bF_c, mit a = 2 bis 20, b = 0 bis 4, c = 2a + 1-b;

in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der im Beschichtungsmittel vorhandenen polymerisierbaren Komponenten enthält.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren und/oder Oligomeren wenigstens 30 Gew.-% eines Monomeren bzw. Oligomeren mit mindestens drei Kohlenstoff-Doppelbindungen und 0,1 bis 10 Gew.-% eines Fluoralkylgruppen-haltigen (Meth)acrylmonomeren der Formel I enthält.
3. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen zu wenigstens 70 Gew.-% Monomere mit Acrylat-Einheiten eingesetzt werden.
4. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere Kombinationen von Monomeren der Formeln



worin $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{A} = \text{C}_2$ - bis C_6 -Alkylen; $\text{R}_2 = \text{C}_1$ - bis C_4 -Alkylrest; $\text{R}_3 = \text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c$
mit $a = 2$ bis 20 ; $b = 0$ bis 4 ; $c = 2a + 1 - b$;
bedeuten,
enthält.

5. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, zur Herstellung einer kratzfesten, witterungsbeständigen Beschichtung mit antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß es Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere der Formel I in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle polymerisierbaren Verbindungen im Beschichtungsmittel, enthält.
6. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung einer kratzfesten, witterungsbeständigen und schmutzabweisenden Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verlaufmittel Fluoralkylgruppen-haltige (Meth)acrylmonomere der Formel II in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vor allem von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf alle polymerisierbaren Verbindungen im Beschichtungsmittel enthält.
7. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es UV-Schutzmittel, insbesondere einpolymerisierbare UV-Schutzmittel enthält.
8. Verfahren zur Beschichtung von Formkörpern mit Beschichtungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper Kunststoffe sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polymethylmethacrylat oder einem zu wenigstens 60 Gew.-% aus Methylmethacrylat aufgebauten Mischpolymerisat oder aus einem Polycarbonat besteht.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Extrusion erzeugter Formkörper beschichtet wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß Spritzgußteile beschichtet werden.
12. Formkörper aus thermoplastischem oder thermoelastischem Kunststoff mit einer kratzfesten, witterungsbeständigen, antisoiling- und antigraffiti-Eigenschaften aufweisenden Beschichtung, hergestellt mit einem Beschichtungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und gemäß den Ansprüchen 8 bis 11.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-5 128 387 (P.J. SCHUSTACK) * Spalte 14, Zeile 53-63; Beispiele 2,4 * ---	1-3	C09D4/00 C08F220/38 C08J7/04
P,X	EP-A-0 576 247 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Seite 9, Zeile 14-20; Beispiel 4 * ---	1-3	
X	GB-A-1 262 526 (MINNESOTA MINING AND MANUF. CO.) * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C09D C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	11. Oktober 1994	Glikman, J-F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			